

1/1 WPAT - (C) Thomson Derwent

AN - 1986-160593 [25]

XA - C1986-068998

TI - Two-stage prodn. of syn-gas - using heat from second stage gases to heat first reaction zone

DC - E36

PA - (STAM ) STAMICARBON BV

NP - 1

NC - 1

PN - NL8403144 A 19860516 DW1986-25 9p \*  
AP: 1984NL-0003144 19841016

PR - 1984NL-0003144 19841016

IC - C01B-003/38 C01C-001/04

AB - NL8403144 A

In prepn. of a synthesis gas, in which (a) in a 1st reaction zone, a hydrocarbon and steam are partly converted, mainly to oxides of C and H<sub>2</sub>, in presence of a catalyst and with supply of heat, and (b) in a 2nd reaction zone, hydrocarbon not converted in the 1st zone, is almost completely converted, also mainly into oxides of C and H<sub>2</sub>, in presence of a catalyst and with supply of heat, the novelty is that the heat supplied to the 1st reaction zone is (partly) withdrawn from the heat content of gases originating from 2nd zone.

- USE/ADVANTAGE - The syngas is used for prepn. of NH<sub>3</sub>, methanol, or a mixt. of methanol and higher alcohols (claimed). In prepn. of NH<sub>3</sub>, a N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixt., pref. air, is fed to the 2nd zone. Energy consumption is lower. Heat from the 2nd zone gases is utilised efficiently. The temp. of the wall in the 1st zone is lower than in known processes; a cheaper wall material can be used, or a higher pressure can be tolerated in this zone, when using the same wall material. Heat is supplied to the 1st zone without burning fuel, e.g. natural gas, which can be used more profitably as chemical raw material. Use of complex burners, needing maintenance, and of regulators for distributing fuel and air uniformly between the burners, is avoided. (9pp Dwg.No.0/1)

MC - CPI: E31-A01 E31-H03 N06

UP - 1986-25

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



⑫<sup>A</sup> **Terinzagelegging** ⑪ **8403144**

Nederland

⑲ NL

- ⑤<sup>4</sup> **Werkwijze voor het bereiden van een synthesesgas.**
- ⑤<sup>1</sup> Int.Cl.: C01B 3/38, C01C 1/04.
- ⑦<sup>1</sup> Aanvrager: Stamicarbon B.V., Licensing subsidiary of DSM te Geleen.
- ⑦<sup>4</sup> Gem.: Drs. W.C.R. Hoogstraten c.s.  
Octrooibureau DSM  
Postbus 9  
6160 MA Geleen.

- ②<sup>1</sup> Aanvraag Nr. 8403144.
- ②<sup>2</sup> Ingediend 16 oktober 1984.
- ③<sup>2</sup> --
- ③<sup>3</sup> --
- ③<sup>1</sup> --
- ⑥<sup>2</sup> --

- ④<sup>3</sup> Ter inzage gelegd 16 mei 1986.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

STAMICARBON B.V. (Licensing subsidiary of DSM)

Uitvinder: Hans C. de Lathouder te Geleen

-1-

PN 3584

WERKWIJZE VOOR HET BEREIDEN VAN EEN SYNTHESEGAS

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van een synthesesegas, waarbij in een eerste reactiezone een koolwaterstof en stoom in aanwezigheid van een katalysator onder toevoer van warmte gedeeltelijk worden omgezet in voornamelijk koolstofdioxiden en waterstof en waarbij in een tweede reactiezone, in de eerste reactiezone niet-omgezet koolwaterstoffen in aanwezigheid van een katalysator onder toevoer van warmte nagenoeg geheel worden omgezet in eveneens voornamelijk koolstofdioxiden en waterstof.

Meer in het bijzonder betreft de uitvinding een werkwijze voor het bereiden van een synthesesegas, dat geschikt is om te worden gebruikt bij de bereiding van ammoniak, methanol of een mengsel van methanol en hogere alcoholen. Bij voorkeur wordt hierbij uitgegaan van een koolwaterstof met 1 tot 3 C-atomen, zoals bijvoorbeeld methaan, of van een methaan bevattend gas, bij voorbeeld aardgas.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit het Amerikaanse octrooischrift no. 3,442,613.

De bekende werkwijze heeft betrekking op de bereiding van een synthesesegas waarvan ammoniak kan worden vervaardigd, waarbij in een eerste reactiezone een koolwaterstof en stoom in aanwezigheid van een katalysator worden omgezet en warmte wordt toegevoerd door de wand die de eerste reactiezone begrenst, bijvoorbeeld stralingswarmte door verbranding van een gas met behulp van een brander. In een tweede reactiezone worden de uit de eerste reactiezone afkomstige gassen door verbranding in situ van onder andere in de eerste reactiezone niet omgezet koolwaterstoffen verhit en vervolgens in aanwezigheid van een katalysator omgezet in voornamelijk koolstofdioxiden en waterstof. De uit de tweede reactiezone afkomstige gassen worden benut om stoom op te wekken.

Het bezwaar van de bekende werkwijze is, dat het temperatuurniveau van

8403144

de uit de tweede reactiezone afkomstige gassen thermodynamisch niet maximaal wordt uitgenut. De uitvinding heeft ten doel om een werkwijze te verschaffen voor het bereiden van een synthesegas waarbij dit bezwaar niet optreedt en waarbij bovendien minder energie nodig is dan  
5 bij de bekende werkwijze.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt dit daardoor bereikt, dat de aan de eerste reactiezone toegevoerde warmte althans gedeeltelijk wordt onttrokken aan de warmte-inhoud van de uit de tweede reactiezone afkomstige gassen.

10 Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt het temperatuurniveau van de uit de tweede reactiezone afkomstige gassen exergetisch zo efficiënt mogelijk benut d.w.z. de warmte ervan wordt bij een zo hoog mogelijke temperatuur overgedragen naar een ander medium, i.c. de zich in de eerste reactiezone bevindende media.

15 Een belangrijk voordeel van de werkwijze volgens de uitvinding is, dat de wandtemperatuur van de wand die de eerste reactiezone begrenst, aanzienlijk lager is dan die bij de bekende werkwijze, zodat een goedkoper materiaal voor de wand kan worden toegepast of, bij 't zelfde materiaal, in de eerste reactiezone een hogere druk kan worden toege-  
20 laten.

Door de uitvinding wordt tevens bereikt, dat de warmtetoevoer aan de eerste reactiezone plaats kan vinden zonder het verstoken van brandstof, die wellicht met meer profijt als chemische grondstof had kunnen worden gebruikt, zoals bijvoorbeeld aardgas. Ook is bij de uit-  
25 vinding het voordeel aanwezig, dat er geen ingewikkelde en onderhoud vragende branders voor het toevoeren van warmte aan de eerste reactiezone nodig zijn en dus ook geen regelinrichting om de brandstof en de lucht gelijkmatig te verdelen over de diverse branders.

Een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding  
30 wordt daardoor gekenmerkt, dat aan de tweede reactiezone zuurstof en eventueel een koolwaterstof wordt toegevoerd en de warmteinhoud van de uit de tweede reactiezone afkomstige gassen althans gedeeltelijk wordt gecreëerd door (partiële) oxidatie van een gedeelte van de aan de tweede reactiezone toegevoerde brandbare gassen.

35 De in situ oxidatie van een koolwaterstof heeft als voordeel dat de

840 314 4

daarbij vrijkomende warmte door direct contact met de te verwarmen media wordt overgedragen en dus niet door bij voorbeeld een wand behoeft te worden geleid.

Een andere uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uit-  
5 vinding wordt daardoor gekenmerkt, dat de warmteinhoud van de uit de tweede reactiezone afkomstige gassen wordt gecreëerd bij een druk van 35-120 bar.

De werkwijze volgens de uitvinding is bij uitstek geschikt om te worden toegepast in combinatie met een z.g. Katalytische Partiële  
10 Oxidatie Reactor (KPOR) als uitvoeringsvorm voor de tweede reactiezone.

Een dergelijke reactor kan voor een druk van 35-120 bar worden ontworpen, zonder dat er een kritieke mechanische of technologische grens wordt benaderd of overschreden. Bij de bereiding van ammoniak of  
15 methanol is het energetisch voordeliger om de synthesesegasbereiding bij de hierboven vermelde drukken plaats te doen vinden.

Een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding wordt daardoor gekenmerkt, dat de warmtetoevoer aan de eerste reactiezone plaats vindt door warmteoverdracht van de uit de tweede reactiezone afkomstige gassen naar de zich in de eerste reactiezone  
20 bevindende media. Deze uitvoeringsvorm kan bijvoorbeeld worden gerealiseerd door de om te zetten koolwaterstoffen door buizen te leiden waarin zich een katalysator bevindt en de uit de tweede reactiezone afkomstige gassen om de bedoelde buizen te leiden.

Het voordeel hiervan is, dat het drukverschil over de wand die de eerste reactiezone begrenst hoogstens slechts enkele bars bedraagt, zodat de eerste reactiezone bij een relatief hoge druk, bij voorbeeld 35-120 bar, kan worden bedreven.

De werkwijze volgens de uitvinding zal vervolgens worden toegelicht aan de hand van het volgende uitvoeringsvoorbeeld. De uit-  
30 vinding is uiteraard hier niet toe beperkt met name niet tot de in het voorbeeld gegeven inrichtingen voor het uitvoeren van de werkwijze volgens de uitvinding.

In figuur 1 zijn schematisch de eerste en de tweede reactiezone aange-

8403144

geven met de onderling verbindende leidingen en in fig. 2 een detail van fig. 1.

In figuur 1 zijn met 1 een aantal van de pijpen aangegeven waarvan het inwendige samen met andere pijpen (niet aangegeven) de eerste reactiezone vormt, 2 is de tweede reactiezone, welke zich in een Katalytische Partiële Oxidatiereactor (KPOR) 7 bevindt. In het onderhavige voorbeeld bestaat de eerste reactiezone bijvoorbeeld uit een pijpenwarmtewisselaar 4 met daarin pijpplaten 5, waarbij in de pijpen 1 een katalysator 6 is aangebracht. De om te zetten koolwaterstof en stoom worden via leiding 16 getransporteerd en gedeeltelijk, via leiding 17, aan de eerste reactiezone in pijpenwarmtewisselaar 4 toegevoerd. In de eerste reactiezone worden de toegevoerde koolwaterstof en stoom opgewarmd tot en althans gedeeltelijk omgezet bij een temperatuur die ligt tussen 650 en 750 °C. Vervolgens wordt het verkregen gasmengsel via leiding 13 toegevoerd aan de KPOR 7. In de figuur is ook een bypass leiding 3 met een restrictie 8 aangegeven waardoor eventueel een gedeelte van de koolwaterstoffen en stoom rechtstreeks kan worden toegevoerd aan KPOR 7. De in de eerste reactiezone heersende temperatuur wordt hierdoor mede bepaald. Afhankelijk van de hoeveelheid toegevoerde koolwaterstoffen, de drukken en de temperaturen die in de eerste en in de tweede reactiezone heersen en ook de afmetingen van de eerste reactiezone kan het voordelig zijn om een bepaald gedeelte van de koolwaterstoffen rechtstreeks aan de tweede reactiezone toe te voeren.

De in KPOR 7 benodigde zuurstof wordt via leiding 14 toegevoerd. De toegevoerde hoeveelheid zuurstof hangt af van de hoeveelheid en de aard van de brandbare gassen die moeten worden verbrand om voldoende warmte op te wekken om in de tweede reactiezone een temperatuur tussen 900 en 1200 °C te verkrijgen.

De uit de tweede reactiezone afkomstige gassen worden door leiding 9 toegevoerd aan pijpenwarmtewisselaar 4 en om de buizen 1, die de eerste reactiezone omvatten, geleid. Vervolgens worden de gassen door leiding 10 aan een warmtewisselaar 11 toegevoerd waarin de door leiding 15 toegevoerde koolwaterstof en stoom worden opgewarmd tot een temperatuur van 400-650 °C alvorens door leidingen 16 en 17 aan de

pijpenwarmtewisselaar 4 en eventueel via leiding 3 rechtstreeks aan de KPOR 7 te worden toegevoerd.

De gassen worden door leiding 12 afgevoerd naar bijvoorbeeld een procesinstallatie voor de bereiding van ammoniak of methanol.

## 5 Voorbeeld 1

Toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding bij de bereiding van ammoniak, uitgaande van aardgas.

Gegevens gasstroom ter plaatse van de uittreezijde van de tweede reactiezone:

10 Gasstroomhoeveelheid: 194 kmol/t  $\text{NH}_3$

Temperatuur: 975 °C

Druk: 35-120 bar.

Bij afkoeling van deze gasstroom in de pijpenwarmtewisselaar 4 tot 700 °C, wordt 2000 MJ/t  $\text{NH}_3$  energie overgedragen op de zich in de

15 eerste reactiezone bevindende aardgas en stoom. Hierdoor wordt bij de bereiding van het synthesesegas, ten opzichte van de in de aanhef vermelde stand van de techniek, een aan deze energiehoeveelheid equivalente hoeveelheid brandstof bespaard.

Ter illustratie van het feit, dat met de werkwijze volgens de  
20 uitvinding ook energie wordt bespaard bij toepassing daarvan bij voorbeeld bij de bereiding van ammoniak is in voorbeeld 2 het totale mechanische energieverbruik per ton geproduceerde ammoniak vermeld en in het vergelijkingsvoorbeeld de waarden daarvan bij de bereiding van ammoniak volgens de Nederlandse octrooiaanvraag nr. 84 02091. Bij de  
25 werkwijze volgens laatstbedoelde octrooiaanvraag vindt de synthesesegasbereiding in één reactiezone plaats.

Bij voorbeeld 2 en het vergelijkingsvoorbeeld is uitgegaan van de volgende gegevens:

- aardgas beschikbaar bij een druk van 70 bar
- 30 - zuurstofbereiding door luchtscheiding
- zuurstof en stikstof beschikbaar bij 1 bar



- ammoniakreactie vindt plaats bij 200 bar
- synthesesegastemperatuur uittreezijde reactiezone is 975 °C.

De energiebesparing wordt veroorzaakt, doordat bij de werkwijze volgens de uitvinding minder scheidingsenergie voor de

- 5 luchtscheiding en minder compressieenergie voor de zuurstof nodig is dan bij de werkwijze volgens het vergelijkingsvoorbeeld.

10	Synthesegas druk (bar)	Vergelijkingsvoorbeeld		Voorbeeld 2	Besparing
		compr. energie (MJ/t NH <sub>3</sub> )	totale mech. energie incl. luchtscheiding (MJ/t NH <sub>3</sub> )	totale mech. energie incl. luchtscheiding (MJ/t NH <sub>3</sub> )	totale mech. energie incl. luchtscheiding (MJ/t NH <sub>3</sub> )
15	35	1400	1710	1485	225
	45	1370	1685	1455	230
	80	1220	1545	1300	245
	120	1150	1490	1240	250

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het bereiden van een synthesegas, waarbij in een eerste reactiezone een koolwaterstof en stoom in aanwezigheid van een katalysator onder toevoer van warmte gedeeltelijk worden omgezet in voornamelijk koolstofdioxiden en waterstof en waarbij in een  
5 tweede reactiezone, in de eerste reactiezone niet-omgezet koolwaterstof in aanwezigheid van een katalysator onder toevoer van warmte nagenoeg geheel worden omgezet in eveneens voornamelijk koolstofdioxiden en waterstof, met het kenmerk, dat de aan de eerste reactiezone toegevoerde warmte althans gedeeltelijk wordt  
10 onttrokken aan de warmteinhoud van de uit de tweede reactiezone afkomstige gassen.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat aan de tweede reactiezone zuurstof en eventueel een koolwaterstof wordt toegevoerd en de warmteinhoud van de uit de tweede reactiezone  
15 afkomstige gassen althans gedeeltelijk wordt gecreëerd door (partiële)oxidatie van een gedeelte van de aan de tweede reactiezone toegevoerde brandbare gassen.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de warmteinhoud van de uit de tweede reactiezone afkomstige gassen wordt gecreëerd bij een druk van 35-120 bar.  
20
4. Werkwijze volgens één der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de warmtetoevoer aan de eerste reactiezone plaatsvindt door warmteoverdracht van de uit de tweede reactiezone afkomstige gassen naar de zich in de eerste reactiezone bevindende media.
- 25 5. Werkwijze voor het bereiden van ammoniak onder toepassing van een werkwijze volgens een der conclusies 1-4, waarbij aan de tweede reactiezone een stikstof/zuurstof mengsel, bijvoorbeeld lucht, wordt toegevoerd.
6. Werkwijze voor het bereiden van methanol of een mengsel van methanol en hogere alcoholen onder toepassing van een werkwijze volgens  
30 een der conclusies 1-4.
7. Werkwijze zoals beschreven en toegelicht in de figuur.

840 3144

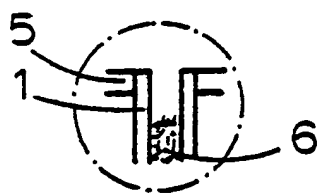


FIG. 2

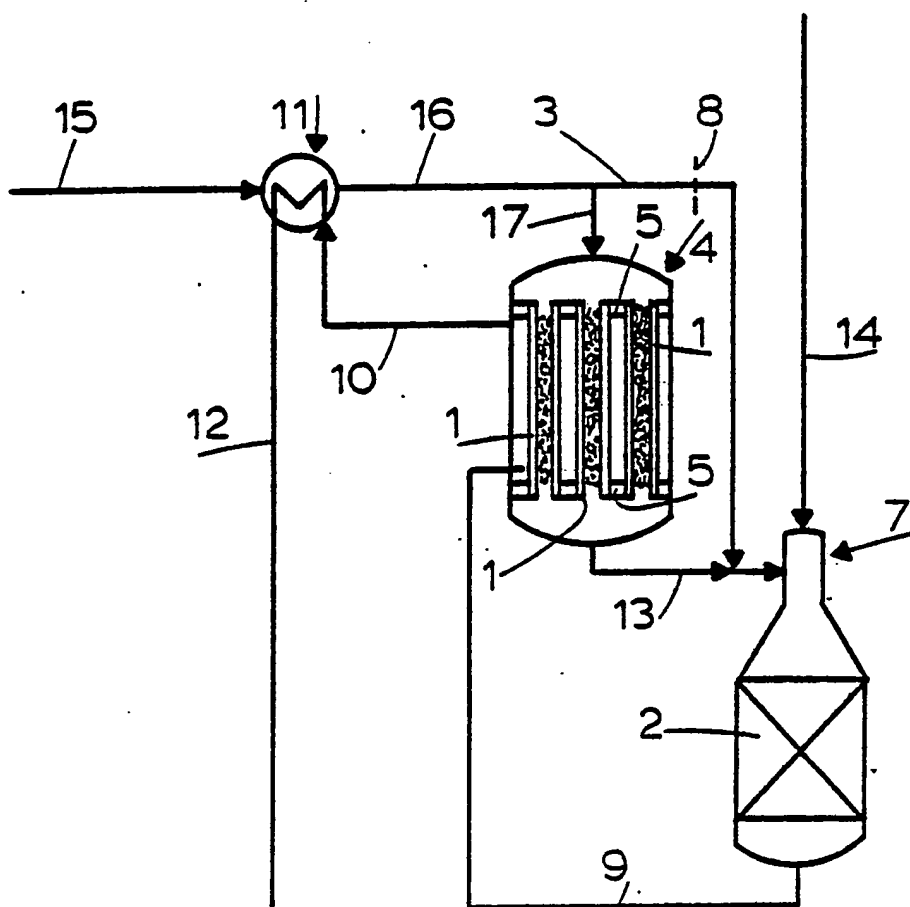


FIG. 1

0403144

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**